



XP 00022720

Solid State Ionics 45 (1991) 77-82
North-Holland

Ho1M6/19D

The ac conductivity in B_2O_3 - Li_2O films

M. Eddrief, P. Dzwonkowski, C. Julien¹ and M. Balkanski

*Laboratoire de Physique des Solides, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie,
4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

Received 7 August 1990; accepted for publication 8 October 1990

The electrical conductivity of thermally evaporated B_2O_3 - Li_2O thin films has been studied over wide frequency and temperatures ranges. The ionic conductivity increases with increasing Li content and exhibits a maximum value for B_2O_3 -3 Li_2O . The electrode polarization effects contribute at low frequency. The conductivity-frequency dependence shows the presence of a distribution of the relaxation times. An equation relating the conductivity σ_{10} , the high frequency dielectric constant ϵ_∞ and the relaxation time $\langle \tau \rangle$ is verified experimentally for the films B_2O_3 - Li_2O .

1. Introduction

Ionic conductors or solid electrolytes characterized by their high conductivity have attracted a great deal of attention because of their promised utility for solid state batteries [1,2]. Recently, solid state microbatteries have been constructed and investigated [3,4], research on lithium conducting solid electrolytes in thin films form is of particular interest to this area. The high ionic conductivity, the wide composition range possible with films, and the relative chemical stability to alkali metals, have been some of motivations for these studies.

This paper reports the preparation procedure and characterization of glassy thin films obtained in the B_2O_3 - xLi_2O with $0.7 \leq x \leq 5$. A conductivity of about $5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at room temperature is obtained for the B_2O_3 -3 Li_2O . Ito et al. [5] have studied the same composition range as that in this work. They have determined their thin film compositions using induction-coupled argon plasma spectroscopy (ICPS) and have indicated no significant change in composition between the films and the starting materials. As long as the substrate temperature is low, i.e. in the range of 25–200°C, and the temperature of the evaporation source is below 1200°C, the lith-

ium content in the films is very close to that of B_2O_3 - Li_2O in the evaporation source [6].

The evaporation dependence of ionic conductivity in B_2O_3 - xLi_2O thin films is studied. The relationship between dc conductivity and the relaxation time are reported and discussed. Both the dc and ac conductivity mechanisms are controlled by one activation energy and the same value is found for the two processes.

2. Experimental

Binary B_2O_3 - Li_2O thin films were prepared by a vacuum evaporation process. The starting materials were high purity powders Li_2O and $BLiO_2$ (Alpha-Ventron). Required molar ratios were weighed and mixed in a mortar. The films were prepared by evaporating small amounts of the mixture (0.5 g) in a molybdenum boat designed with a special chimney to avoid priming of drops. Its temperature, stabilised for two to three minutes at 1100°C, was measured by an optical pyrometer during the evaporation process. Films 0.1–0.5 μm thick were deposited onto amorphous silica substrates with the evaporation rate estimated to be from 60 to 200 nm/min. It has been demonstrated elsewhere [7] that the best conditions of borate film formation is obtained with substrates at room temperature. The structural analysis by in-

¹ Author to whom the correspondence should be addressed.

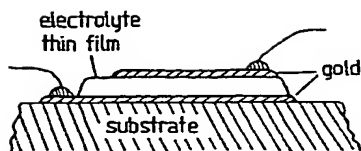


Fig. 1. Structure of the Au/glass/Au thin film cell for electrical measurements.

frared absorption shows that films exhibit similar transformation of boroxol rings into triborate cycles with the increase of lithium oxide compared with bulk glasses.

A sandwich structure was obtained by successive deposition of gold and electrolyte glass as shown in fig. 1. The inter-planar geometrical arrangement was realised using several masks. Au, Al or Ni metal films have been utilized as the blocking electrodes. The distance between electrode planes which is equal to the electrolyte film thickness has been measured by means of the double beam interferometer method. Electrical measurements were carried out using an ac technique with a vector impedance meter model HP 4192A LF with frequency range of 5 Hz up to 10 MHz. The temperature range of measurement was from 20 to 100°C. Special precautions were taken by placing the cell in a dry chamber under purified argon atmosphere.

3. Results and discussion

The complex impedance measurements are obtained as a function of the applied frequency and permit to access to physical quantities such as the dynamical conductivity $\sigma(\omega)$, and the permittivity by the following equations

$$Z^*(\omega) = 1/Y^*(\omega), \quad (1)$$

$$\sigma^*(\omega) = LS^{-1}Y^*(\omega), \quad (2)$$

$$\epsilon^*(\omega) = \sigma^*(\omega)/i\omega, \quad (3)$$

where ω is the angular frequency, S the electrode area, L the sample thickness. From the knowledge of the complex impedance $Z^*(\omega)$ of the material, one can deduce the complex conductivity $\sigma^*(\omega)$ using eq. (2) and the ionic conductivity which is the real part of $\sigma^*(\omega)$

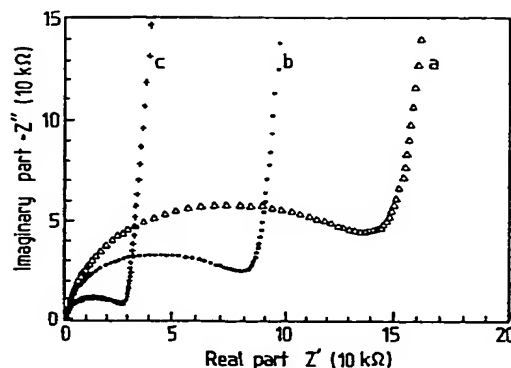


Fig. 2. Complex impedance plot showing semi-circular arcs for three temperatures of the BLiO₂ thin films: (a) 72, (b) 80, and (c) 95°C.

$$\sigma_i = \text{Re}(\sigma^*) = \epsilon_v \omega \text{Im}(\epsilon^*), \quad (4)$$

where ϵ_v is the permittivity of the free space.

Fig. 2 shows the complex impedance plane for BLiO₂ films obtained with substrate at room temperature for three different temperatures of the sample. The complex plane spectrum consists of the two parts: a high-frequency region due to the electrical properties of the bulk and a low frequency region characterized by a near vertical line due to a surface layer polarization. The high-frequency region can be approximated as a semi-circle in order to determine the real part of the complex impedance $Z'_{[0]}$ which corresponds to the ionic conductivity $\sigma_{[0]}$ of the material

$$\sigma_{[0]} = L(Z'_{[0]}S)^{-1}. \quad (5)$$

The circular part is obtained by non-linear least squares fit. The frequency of the experimental points chosen to the fitting procedure were sufficiently high so as not to be influenced by the electrode polarization. The values of the ionic conductivity obtained by this method are listed in table 1. The relaxation frequency that corresponds to the semi-circle maximum was also approximated. Fig. 3 shows the variation in the ionic conductivity for BLiO₂ thin films versus inverse absolute temperature using three kinds of cell electrodes. At room temperature the ionic conductivity of alkali-oxide thin film appears to be $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ with an activation energy of 0.64 eV. Nickel electrodes give rather unstable samples the

Table I

Composition of B_2O_3 - xLi_2O thin films, relative permittivity ϵ_∞ and ϵ_0 , ionic conductivity at 300 K and activation energies E_a , values of pre-exponential factor of the average relaxation $\langle \tau \rangle$ time and activation energies $E_{\langle \tau \rangle}$.

| Composition starting material | $\sigma_{(300K)}$ (S/cm) | E_a (eV) | $E_{\langle \tau \rangle}$ (eV) | τ_0 (s) | ϵ_∞ | ϵ_0 |
|-------------------------------|--------------------------|------------|---------------------------------|---------------------|-------------------|--------------|
| $B_2O_3 + 0.7Li_2O$ | 1.9×10^{-10} | 0.80 | 0.79 | 2×10^{-16} | 8.0 | 19 |
| $BLiO_2$ | 9.3×10^{-10} | 0.73 | 0.73 | 5×10^{-16} | 9.0 | 20 |
| $(B_2O_3 + Li_2O)$ | | | | | | |
| $0.66BLiO_2 + 0.33Li_2O$ | 2.7×10^{-9} | 0.71 | 0.71 | 3×10^{-16} | 7.3 | 21 |
| $(B_2O_3 + 2Li_2O)$ | | | | | | |
| $0.5BLiO_2 + 0.5Li_2O$ | 4.5×10^{-8} | 0.62 | 0.62 | 9×10^{-16} | 14.0 | 30 |
| $(B_2O_3 + 3Li_2O)$ | | | | | | |

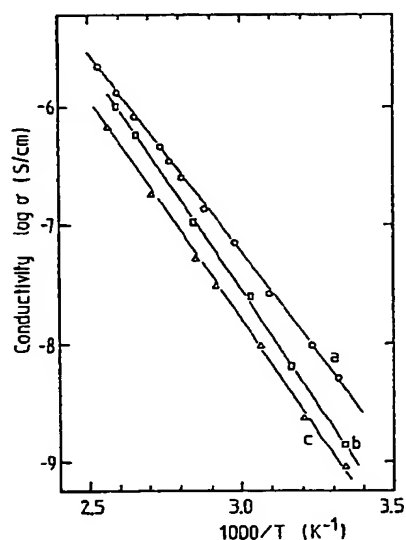


Fig. 3. Conductivity of $BLiO_2$ thin films versus inverse absolute temperature using electrodes of Au (a), Al (b) and Ni (c).

resistance of which can change two to three times when the amplitude of the sinusoidal voltage is changed. Aluminium electrodes show a lower conductivity because oxidation of aluminium cannot be avoided, also nickel or aluminium can form alloys with lithium and, in these cases, the electrodes are not blocking electrodes for Li ions.

Fig. 4 presents the frequency dependence of the conductivity at various temperatures of the $BLiO_2$ thin film using the set-up of fig. 1. At low frequencies ($f < 1$ kHz) we observe an electrode contribution in which the charges are not transferred across the elec-

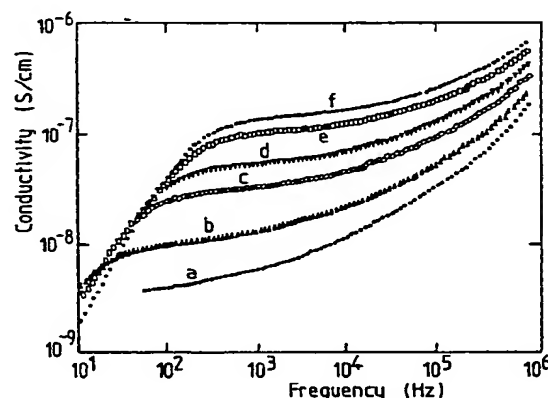


Fig. 4. The frequency dependence of real part of the conductivity for $BLiO_2$ thin films at various temperatures: (a) $44^\circ C$, $58^\circ C$, (c) $72^\circ C$, (d) $80^\circ C$, (e) $91^\circ C$, and (f) $92^\circ C$.

trolyte-electrode interface. In the intermediate frequency region the conductivity is almost frequency independent. In the higher-frequency domain the conductivity increases as the frequency increases. The conductivity values around the relaxation frequency are found to satisfy Jonscher's empirical relation [8]

$$\sigma(\omega) \approx A\omega^n, \quad (6)$$

where A is a constant and generally one should have $0.5 \leq n \leq 0.7$ for B_2O_3 - xLi_2O thin films.

The migration of mobile ions is described by the conductivity relaxation time formalism [9]. The existence of the distribution of the relaxation times in disordered solids is commonly accepted [9-11]. The mobility at zero frequency of an ion is determined by the probability that a series of many jumps will

occur. In this process the ion samples all the time constants and the probability of a jump is proportional to $\langle \tau \rangle^{-1}$. At high frequencies only a few ions perform more than one jump, and the probability that a single jump will occur is now proportional to $\langle 1/\tau \rangle$. The total dispersion of the conductivity relaxation, $\sigma_r = \sigma_{[\infty]} - \sigma_{[0]}$ is given by [9]

$$\sigma_r = \epsilon_\infty \epsilon_0 (\langle 1/\tau \rangle - 1/\langle \tau \rangle), \quad (7)$$

where ϵ_∞ is the high frequency limit of the dielectric constant. The average for the m th moment of relaxation time is defined by

$$\langle \tau^m \rangle = \int_0^\infty \tau^m g(\tau) d\tau, \quad (8)$$

with $m = -1$ or 1 and where $g(\tau)$ corresponds to the normalised distribution function of the relaxation times. The conductivity dispersion is very much dependent on the nature of $g(\tau)$. In the single relaxation time where $g(\tau) = \delta(\tau - \tau_0)$, we get $\langle 1/\tau \rangle = \langle \tau \rangle^{-1}$ so that σ_r vanishes. As the distribution function becomes broader, the magnitude of the conductivity dispersion increases. The fact that, the conductivity dispersion (fig. 4) in B_2O_3 - Li_2O thin films occurs shows that the relaxation described by a single exponential decay is not suitable [12].

Fig. 5 presents the variation of the ionic conductivity versus reciprocal temperature for different alkali oxide concentrations in B_2O_3 - Li_2O films. These results are in good agreement with the classical Arrhenius law and activation energies are reported in table 1. Fig. 6 shows the variation in the ionic conductivity at 300 and 357 K as a function of the alkali oxide content in B_2O_3 - xLi_2O films. The values of lithium oxide content x are those of the starting material. Ionic conductivity increases with increasing Li content and reaches a maximum at a ratio $Li/(Li+B)$ of 0.75. The maximum conductivity has value of $5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at room temperature. The activation energy of the ionic conductivity decreases with increasing Li content. To our knowledge no complex impedance data have been reported for such high alkali content B_2O_3 - Li_2O bulk glasses. There is only one paper [5] concerning electrical measurements in the co-planar geometry of films with the same compositions as in this work. We found much lower conductivity variation with composi-

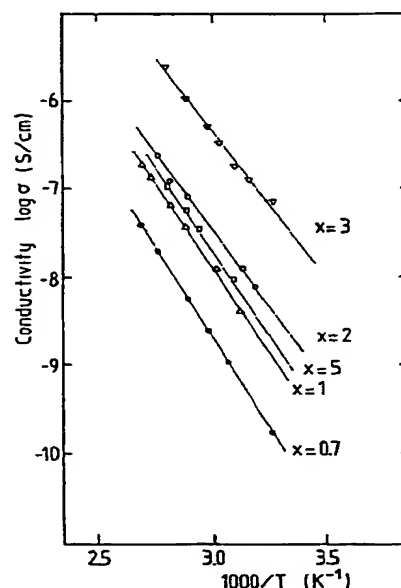


Fig. 5. Temperature dependence of conductivity $\sigma_{[0]}$ in B_2O_3 - xLi_2O evaporated thin films for different concentrations in lithium oxide.

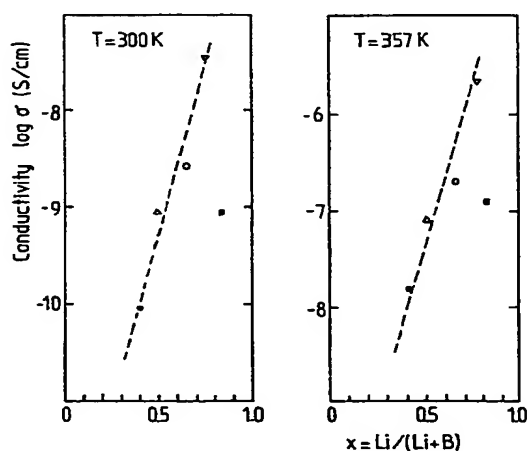


Fig. 6. Variation in the ionic conductivity of B_2O_3 - xLi_2O thin films at 300 and 357 K as a function of Li content in starting material.

tion and approximately the same value for the maximum of the conductivity at $x=0.75$.

The electric modulus formalism is frequently used

Table 2

The mean relaxation time compared with the approximated by $1/2\pi f_{\max}$ value (f_{\max} the maximum of the imaginary part of the electric modulus peak), the calculated and experimental values of the conductivities at 56°C of B_2O_3 - xLi_2O thin films.

| Composition | $\langle \tau \rangle$ (s) | $1/2\pi f_{\max}$ (s) | σ_{calc} (S/cm) | σ_{exp} (S/cm) |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| $B_2O_3 + 0.7Li_2O$ | 2.38×10^{-4} | 1.75×10^{-4} | 3.01×10^{-9} | 2.56×10^{-9} |
| $BLiO_2$ | 6.31×10^{-5} | 5.07×10^{-5} | 1.27×10^{-8} | 1.33×10^{-8} |
| $0.66BLiO_2 + 0.33Li_2O$ | 4.65×10^{-5} | 3.21×10^{-5} | 1.40×10^{-8} | 1.34×10^{-8} |
| $0.58LiO_2 + 0.5Li_2O$ | 3.39×10^{-6} | 2.95×10^{-6} | 3.60×10^{-7} | 3.50×10^{-7} |

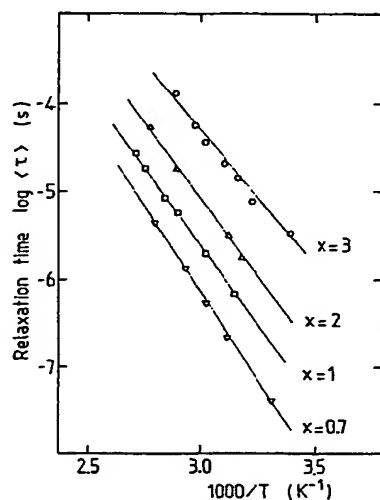


Fig. 7. Temperature dependence of the inverse average relaxation time for B_2O_3 - xLi_2O thin films for different concentrations in lithium oxide.

in analysis of frequency-dependent phenomena. This formalism permits one to calculate the mean value of the relaxation time and frequency limit of the dielectric constant even when the experimental data is strongly influenced by electrode effects. The distribution function appropriate to the relaxation in borate thin films glasses is to be published [12]. The zero frequency conductivity can be deduced using the second term of the right-hand side of eq. (7). These conductivity values (table 2) are more precise than the ones found by the complex plane method. The relative permittivity at low and high frequency limits has been calculated (table 1). The value $\epsilon_{\infty}=8$ for the B_2O_3 -0.7 Li_2O thin film is similar to that found for bulk glass of B_2O_3 -0.67 Li_2O composition [13]. The average value of the relaxation time cal-

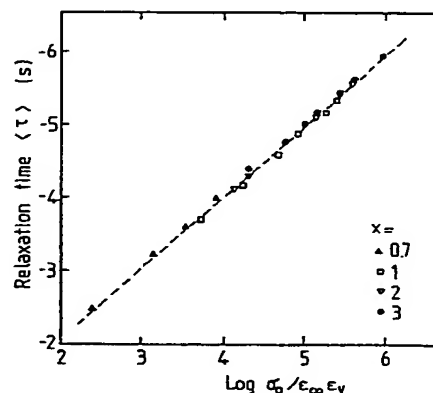


Fig. 8. The linear relation between average relaxation time of B_2O_3 - xLi_2O thin films and inverse conductivity.

culated by eq. (8), can be approximated by the value $2\pi f_{\max}$, where f_{\max} is the frequency of the maximum in the imaginary part of electric modulus versus frequency function. The dispersion and the high values from 10^{-3} to 10^{-6} s of the conductivity relaxation time are observed in B_2O_3 - Li_2O films. Fig. 7 shows the average relaxation time versus reciprocal temperature. The activation energies are reported in table 1. The close similarity between the values of E_{σ} and $E_{\langle \tau \rangle}$ indicates that the movement of the alkali ions is responsible not only for dc conductivity but also for the relaxation effect. This relaxation effect is governed by a wide distribution of the relaxation times. The linear relation between average time and inverse of the conductivity $\sigma_{[0]}$ for all compositions of the B_2O_3 - Li_2O thin films and all temperatures, is verified in fig. 8. This relation is often found in homogenous dielectrics and inhomogeneous conductors [9,10,12,15]. The observed bulk conductivity exhibits a frequency dependence if σ_{local} varies from

one micro-region to the other. The scattering of the local conductivity due to the heterogeneity is attributed to a corresponding dispersion of the activation energy [11,14].

4. Conclusion

This paper describes the preparation conditions of the B_2O_3 - Li_2O thin films and studies on their electrical properties. The conductivity increases as the Li content increases and reaches the conductivity value of the order of $5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at room temperature for B_2O_3 -3 Li_2O composition in the starting material.

A wide range of conductivity relaxation times appears to be a characteristic of the disordered state as well as of amorphous materials. Arrhenius plots of the $\sigma_{[0]}$ value and the average time $\langle \tau \rangle$ relaxation give essentially the same activation energy. Finally, the proportionality between $\sigma_{[0]}$ and the average time $\langle \tau \rangle$, has been verified experimentally to be independent on the temperature and chemical composition in binary system B_2O_3 - Li_2O thin films.

Acknowledgement

The authors are grateful to Professor H.L. Tuller

and Professor I. Reiss for very stimulating discussions.

References

- [1] See for example, C.A.C. Sequeira and A. Hooper, Solid state batteries, NATO-ASI Series, Ser. E101 (M. Nijhoff, Amsterdam, 1985).
- [2] H.L. Tuller, in: Science and technology of fast ion conductors, NATO-ASI Series, Ser. B 199 (Plenum, New York, 1990) p. 51.
- [3] M. Balkanski, C. Julien and J.Y. Emery, J. Power Sources 26 (1989) 615.
- [4] A. Levasseur, M. Kbala and P. Hagenmuller, Solid State Ionics 9/10 (1983) 1439.
- [5] Y. Ito, K. Miyauchi and T. Oi, J. Non-Cryst. Solids 57 (1983) 389.
- [6] L.W. Zhang, M. Kobayashi, Ookayama and K.S. Goto, Solid State Ionics 18/19 (1986) 741.
- [7] P. Dzwonkowski, C. Julien and M. Balkanski, Appl. Surface Sci. 33/34 (1988) 838.
- [8] A.K. Jonscher, Nature 267 (1977) 673.
- [9] V. Provenzano, L.P. Boesch, V. Volterra, C.T. Moynihan and P.B. Macedo, J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) 492.
- [10] M. Tomozawa, in: Treatise on materials science, ed. H. Hannay (Academic Press, New York, 1977) p. 283.
- [11] D. Ravaine and J.L. Souquet, J. Chim. Phys. 71 (1974) 693.
- [12] P. Dzwonkowski, M. Eddrief, C. Julien and M. Balkanski, Mater. Sci. Eng. B 8 (1991), to be published.
- [13] C. Julien and M. Massot, in: Microionics: Solid integrable batteries, ed. M. Balkanski (Elsevier, Oxford, 1991) Chap. 3.1.
- [14] J.O. Isard, J. Non-Cryst. Solids 4 (1970) 357.
- [15] R.J. Charles, J. Appl. Phys. 32 (1961) 1115.



(19) SU (11) 1839325 (13) A1
(51) 6 B 01 D 15/08

СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР (ГОСПАТЕНТ СССР)

ВСЕРОССИЙСКАЯ
ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**
к авторскому свидетельству

1

(21) 4449700/26

(22) 21.07.88

(46) 10.11.95 Бюл. № 31

(71) Отделение Института химической физики АН
СССР, Институт биоорганической химии
им. М.М. Шемякина

(72) Муйдинов М.Р.; Сабуров В.В.; Туркин С.И.; Зубов
В.П.; Баркалов И.М.; Овчинников Ю.А.; Гольдманский
В.И.

(56) Авторское свидетельство СССР N 750370, кл.
B 01D 15/08, 1979.

Брук М.А., Абкин А.Д., Демидович В.В., Ерошина
Л.В., Урман Я.Г., Слоним И.Я., Леденева Н.В. Иссле-
дование радиационной полимеризации тетрафто-
рэтилена, адсорбированного на некоторых высоко-
пористых сорбентах. - Высокомолекуляр. сер. А.
1975, т. 17, N 1, с. 3-12.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРО-
ВАННОГО КРЕМНЕЗЕМНОГО СОРБЕНТА

(57) Изобретение относится к химически модифи-

2

цированным кремнеземным сорбентам для хрома-
тографии и позволяет повысить адсорбционную
емкость и снизить необратимую сорбцию биополи-
меров. Кремнезем вакуумируют в ампуле при 573 К
и 10^{-3} Торр и напускают озон из расчета 1 г на 10 г
кремнезема. Выдерживают при комнатной темпе-
ратуре 5 ч и удаляют летучие продукты при 200 -
400 К под вакуумом. Добавляют перфтормономер
(тетрафторэтилен, гексафторпропилен или его ди-
мер) из расчета 0,01-0,05 г/м² поверхности носи-
теля. Выдерживают до прекращения падения давл-
ения в системе и удаляют избыток мономера. Ам-
пулу вакуумируют до 10^{-3} Торр и нагревают до 605
- 620 К со скоростью 0,5 - 1,0 град/мин. Выдер-
живают при 605 - 620 К 15 - 20 мин и охлаждают
до комнатной температуры со скоростью 0,1 - 0,2
град/мин. 1 табл.

SU

1839325

A1

Изобретение относится к химически модифицированным кремнеземным сорбентам для хроматографии и может быть использовано для разделения, концентрирования и очистки биополимеров.

Целью изобретения является повышение адсорбционной емкости и снижение необратимой сорбции по отношению к биополимерам.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Кремнезем в выбранном количестве с известной удельной поверхностью и диаметром пор помещают в стеклянную ампулу, присоединяют к вакуумной установке. Ампулу нагревают в песчаной бане до температуры 573 К при одновременном вакуумировании до остаточного давления 10^{-3} Торр и заполняют озоном из расчета 1 г на 10 г кремнезема. Систему выдерживают 5 ч при комнатной температуре, и непрореагировавший озон и летучие продукты реакции озона с кремнеземом удаляют вакуумированием при 200–400 К. После этого в систему добавляют перфтормономер (0,01–0,5 на 1 м^2 поверхности кремнезема), выдерживают до прекращения падения давления в системе и удаляют избыточное количество мономера любым известным способом. Ампулу откачивают до остаточного давления 10^{-3} Торр и нагревают до температуры 605–620 К со скоростью 0,5–1,0 град/мин. Систему выдерживают 15–20 мин при этой температуре и охлаждают со скоростью 0,1–0,2 град/мин до комнатной температуры.

При реализации указанного способа получения сорбента образуется сплошное равномерное покрытие, макромолекулы которого прочно удерживают на поверхности кремнезема за счет химических связей. Избыточное количество озона удаляют в интервале температур от 200 до 400 К. Выбор диапазона температур удаления озона обусловлен тем, что при низкой температуре (< 200 К) озон, по-видимому, прочно сорбируется кремнеземом и плохо удаляется, что приводит при напуске тетрафторэтилена к взрыву. При высокой температуре (> 400 К) ускоряется гибель радикалов, образующихся за счет процессов взаимодействия озона и кремнезема, в результате чего не образуется сплошного полимерного покрытия, что приводит к увеличению необратимой адсорбции разделяемых веществ. В качестве перфтормономера можно использовать, например, тетрафторэтилен, гексафторпропилен, димер гексафторпропилена и другие. Количество перфтормономера менее $0,01 \text{ г/м}^2$ недостаточно для снижения необратимой сорбции разделяемых ве-

ществ. Количество перфтормономера выше $0,05 \text{ г/м}^2$ приводит к снижению адсорбционной емкости. При нагревании носителя, обработанного перфтормономером, выше температуры 620 К снижается механическая прочность полимерного покрытия, при нагревании ниже температуры 605 К время термообработки увеличивается. Время термообработки 15–20 мин выбрано исходя из известных скоростей релаксационных процессов в полимерном покрытии. Нагрев со скоростью менее 0,5 и более 1,0 град/мин, также как и охлаждение со скоростью менее 0,1 и более 0,2 град/мин, приводит к неравномерности полимерного покрытия.

В соответствии с предлагаемым решением пористыми кремнеземными носителями могут являться макропористые стекла, силикагели, диатомиты с размером пор более 6 нм. Выбранные интервалы структурных характеристик пористого кремнеземного носителя являются оптимальными, так как в случае малых диаметров пор очень трудно получить равномерное полимерное покрытие.

Пример 1. Получение сорбента, имеющего толщину полимерного покрытия 10 нм. 10 г макропористого стекла МПС-2000 ГХ (диаметр пор 200 нм, уд. поверхность $30 \text{ м}^2/\text{г}$), помещают в стеклянную ампулу, присоединяют к вакуумной установке. Ампулу нагревают в песчаной бане до температуры 573 К при одновременном вакуумировании до остаточного давления 10^{-3} Торр, после чего заполняют озоном (1 г). Систему выдерживают 5 ч при комнатной температуре, и непрореагировавший озон и летучие продукты реакции озона с кремнеземом удаляют вакуумированием при той же температуре. После этого в систему добавляют 4,6 г тетрафторэтилена, выдерживают до прекращения падения давления в системе и удаляют вакуумированием избыточное количество мономера. Ампулу откачивают до остаточного давления 10^{-3} Торр и нагревают до температуры 620 К со скоростью 1,0 град/мин. Систему выдерживают 20 мин при той температуре и охлаждают до комнатной температуры со скоростью 0,1 град/мин. В результате такой обработки на поверхности кремнезема образуется перфторполимерная пленка толщиной около 10 нм (данные ртутной порометрии), состав которой определен методами элементарного микроанализа (мас. %: С 34,2; F 64,9; O 0,09). Методом ИК-спектроскопии в пленке найдены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей C–F (1410 см^{-1}).

Пример 2. Получение сорбента, имеющего толщину полимерного покрытия

2 нм. Синтез ведут как в примере 1, но вместо МПС-2000 ГХ используют МПС-250 ГХ (диаметр пор 25 нм, уд. поверхность 105 м²/г), избыток озона и летучих продуктов реакции удаляют вакуумированием при температуре 200 К, а после удаления озона и летучих продуктов реакции в систему добавляют 10,8 г тетрафторэтилена. В результате такой обработки на поверхности кремнезема образуется перфторполимерная пленка толщиной около 2 нм (данные ртутной порометрии), состав которой определен методами элементарного микроанализа (мас. %: С - 34,3; F - 64,6; O - 1,3). ИК-спектр сорбента такой же, как в примере 1.

Пример 3. Получение сорбента, имеющего толщину полимерного покрытия 5 нм. Синтез ведут, как в примере 1, но вместо МПС-2000 ГХ берут МПС-700 ГХ (диаметр пор 70 нм, уд. поверхность 70 м²/г), избыток озона и летучих продуктов реакции удаляют вакуумированием при температуре 400 К, а после удаления озона и летучих продуктов реакции в систему добавляют 9,8 г тетрафторэтилена. В результате такой обработки на поверхности кремнезема образуется перфторполимерная пленка толщиной около 5 нм (данные ртутной порометрии), состав которой определен методами элементарного микроанализа (мас. %: С - 34,8; F - 64,3; O - 0,9). ИК-спектр сорбента такой же, как в примере 1. На сорбентах, полученных по примерам 1-3, и сорбенте по прототипу определена необратимая сорбция нуклеиновых кислот, являющаяся важным показателем качества сорбента и равномерности полимерного покрытия.

Для определения необратимой сорбции транспортной РНК (тРНК) к 1 г сорбента, полученного по примерам 1-3, прибавляют 5 мл пропилового спирта, дегазируют под вакуумом. Затем спирт декантируют, сорбент промывают 0,01 М трис-НСI буфером (рН = 7,5) и помещают в колонку размерами 1 x 6 см. На колонку наносят 1 мг тРНК E.coli в 0,5 мл указанного буферного раствора и элюируют со скоростью 0,5 мл/мин общим объемом 10 мл. После этого производят смену буфера (10% пропанола в 0,01 М трис-НСI, рН = 7,5). Собирают 10 мл элюата и спектрофотометрически определяют концентрацию тРНК. Умножая концентрацию на объем элюата (10 мл), получают содержание тРНК и содержанием ее в элюате представляет собой величину необратимой сорбции тРНК на сорбенте синтезированной по предлагаемому способу. Полученные результаты представлены в таблице. Для определения емкости сорбентов по тРНК 0,1 с сорбента, полученного по приме-

рам 1-3, помещают в колонку размерами 1 x 6 см. На колонку наносят 20 мг тРНК E.coli в 10 мл трис-НСI буфера (рН = 7,5). Контроль за выходом тРНК ведут с помощью проточного спектрофотометра с длиной детектируемой волны 254 нм. После начала выхода пика его собирают в 25 мл элюата и по методике, описанной выше определяют количество сорбированной тРНК. Результаты представлены в таблице (в пересчете на 1 г сорбента).

Сорбенты, полученные по примерам 1-3, были использованы для обессоливания, концентрирования и депротеинизации тРНК.

Пример 4. Синтез как в примере 1, но вместо МПС-2000 ГХ берут силикагель марки МСА-750 (диаметр пор 560 нм, уд. поверхность 66 м²/г), а после удаления озона и летучих продуктов реакции в систему добавляют 6,7 г тетрафторэтилена и выдерживают до прекращения падения давления в системе. Затем удаляют избыточное количество мономера путем вакуумирования, откачивают до давления 10⁻³ Торр и нагревают до температуры 605 К со скоростью 0,5 град/мин. Систему выдерживают 15 мин при этой температуре и охлаждают со скоростью 0,2 град/мин до комнатной температуры. В результате такой обработки на поверхности кремнезема образуется перфторполимерная пленка толщиной около 5 нм (данные ртутной порометрии), состав которой определен методами элементарного микроанализа (мас. %: С - 34,6; F - 64,5; O - 0,9). ИК-спектр сорбента такой же, как и в примере 1.

Пример 5. Синтез ведут как в примере 4, но вместо силикагеля МСА-750 берут силикагель МСА-1500 (диаметр пор 1450 нм, уд. поверхность 30 м²/г), а после удаления озона и летучих продуктов реакции в систему добавляют 6,0 г тетрафторэтилена. В результате такой обработки на поверхности кремнезема образуется перфторполимерная пленка толщиной 8 нм, состав которой определен методами элементарного микроанализа (мас. %: С - 34,2; F - 64,9; O - 0,9). ИК-спектр сорбента такой же, как в примере 1.

Сорбенты, полученные по примерам 4-5, использовали для отделения плазмид от РНК и белков.

Пример 6. Синтез ведут как в примере 1, но вместо МПС-2000 ГХ берут силикагель Армсфер Сил 6 (диаметр пор 6 нм, уд. поверхность 220 м²/г), а после удаления озона и летучих продуктов реакции в систему добавляют 24 г гексафторпропилена. В результате такой обработки на поверхности

кремнезема образуется перфторполимерная пленка толщиной около 2 нм (данные ртутной порометрии), состав которой определен методами элементного микроанализа (мас. %: С - 34,6; F - 63,9; O - 1,5). ИК-спектр сорбента такой же, как в примере 1.

Пример 7. Синтез ведут как в примере 1, но вместо МПС-2000ГХ берут силикагель Армсфер Сил 30 (диаметр пор 28 нм, уд. поверхность 80 м²/г), а после удаления озона и летучих продуктов реакции в систему добавляют 8,6 г димера гексафторпропилена (ДФФП). В результате такой обработки на поверхности кремнезема образуется перфторполимерная пленка толщиной около 2 нм (данные ртутной порометрии), состав которой определен методами элементного микроанализа (мас. %: С - 34,6; F - 64,6; O - 1,0). ИК-спектр сорбента такой же, как в примере 1.

Сорбенты, полученные по примерам 6-7, используют для обращенно-фазовой хроматографии пептидов, олигонуклеотидов, белков, витаминов и других биологически активных веществ.

Пример 8. Синтез ведут как в примере 1, но вместо ПС-2000ГХ берут диатомит (диаметр пор 800 нм, уд. поверхность 2 м²/г), а после удаления озона и летучих продуктов реакции в систему добавляют 1,1 г тетрафторэтилена. В результате такой обработки на поверхности кремнезема образуется перфторполимерная пленка толщиной около 10 нм (данные ртутной порометрии), состав которой определен методами элементного микроанализа (мас. %: F - 64,0; С - 64,8; O - 0,8). ИК-спектр сорбента такой же, как в примере 1. Сорбент, полученный по примеру 8, можно использовать как носитель для газовой хроматографии.

Пример 9. Проводят концентрирование, обессоливание и депротеинизацию тРНК, используя 2 г сорбента, приготовленного в соответствии с примерами 1-3 по следующей схеме: сначала приводят колонку в состояние равновесия с 0,01 М трис-НСl буфером (рН = 7,5) по методике, описанной в примере 3. Затем прокачивают 100 мг солевого раствора тРНК, загрязненной примесями белков. При этом тРНК количественно сорбируется на колонке, а

соли вымываются исходным буфером. После полного обессоливания (контроль ведут по электропроводности элюата) адсорбированная тРНК вымывается 10%-ным раствором пропанола в исходном буфере в объеме 5 мл. Таким образом, одновременно происходит депротеинизация тРНК и ее концентрирование в 20 раз за 4,0 мин. Колонку можно регенерировать градиентом концентрации (от 0 до 50%) ацетонитрила общим объемом элюента 100 мл со скоростью 200 мл/ч, после чего ее можно использовать повторно.

Пример использования сорбентов, полученных по примерам 4-5, для выделения плазмид.

Пример 10. Проводят очистку плазмид от РНК и белков. На колонку, содержащую 2 г сорбента, полученного по примерам 4-5 и уравновешенную 0,01 М трис-НСl буфером (рН = 7,5) по методике, описанной в примере 3, наносят 5 мл осветленного лизата плазмиды рBR (60 мг). Плазида элюируется исходным буфером со скоростью 100 мл/ч. Собирают фракцию объемом 25 мл с момента начала выхода пика. При этом РНК и белки остаются на колонке. Ее можно регенерировать по методике, описанной в примере 9. Продолжительность всего цикла составляет около 1 ч, после чего можно сразу начать новый.

Примеры использования сорбентов, полученных по примерам 6-7.

Пример 11. Проводят разделение пептидов на колонке (2 x 65 мм), заполненной сорбентом, полученным по примерам 4-5. Элюацию ведут градиентом концентраций (0-50%) ацетонитрила в 1%-ной трифторуксусной кислоте общим объемом элюента 2400 мкл. Порядок выхода пептидов: А-цепь инсулина, Брадикинин, В-цепь инсулина, лизоцим, наивный инсулин (свиной).

Пример 12. Проводят разделение жирорастворимых витаминов на колонке (2 x 65 мм), заполненной сорбентом, полученным по примерам 6-7. Элюацию ведут ступенчатым градиентом концентраций (40-100%) ацетонитрила (рН = 8,0) со скоростью 100 мкл/мин общим объемом 2400 мкл. Порядок выхода витаминов: витамин А, витамин Е, витамин К.

Величина необратимой сорбции тРНК на сорбентах по примерам 1-3 и емкость сорбентов по тРНК

| Пример | Необратимая сорбция, мг/г | Емкость по тРНК, мг/г |
|----------|------------------------------|--------------------------|
| 1 | 0,08 | 65 |
| 2 | 0,13 | 200 |
| 3 | 0,09 | 125 |
| Прототип | 0,40 | 40 |

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМНОГО СОРБЕНТА, включающий активацию пористого кремнеземного носителя и обработку перфтормономером, отличающийся тем, что, с целью повышения адсорбционной емкости и снижения необратимой сорбции по отношению к биополимерам, активацию осуществляют озоном с последующим удалением летучих продуктов реакции озона с кремне-

земом и избытка озона при температуре 200 - 400 К, обработку перфтормономером ведут из расчета 0,01 - 0,05 г на 1 м² поверхности кремнезема с последующим удалением непрореагировавшего мономера, и обработанный кремнезем нагревают со скоростью 0,5 - 1,0 град/мин до температуры 605 - 620 К, выдерживают 15 - 20 мин и охлаждают со скоростью 0,1 - 0,2 град/мин до комнатной температуры.

Редактор Т.Лошкарева

Составитель Т.Чиликина
Техред М.Моргентал

Корректор М.Керецман

Заказ 1099

Тираж
НПО "Поиск" Роспатента
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Подписное

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101

This Page Blank (uspto)